

油酸修饰 TiO₂ 纳米棒的溶剂热合成及形貌调控研究

吕玉珍^{1,2}, 孙倩¹, 李超¹, 单秉亮^{2,3}, 齐波^{2,3}, 李成榕^{2,3}

(华北电力大学 1. 能源动力与机械工程学院; 2. 新能源电力系统国家重点实验室; 3. 高电压与电磁兼容北京市重点实验室, 北京 102206)

摘 要: 采用溶剂热法在两种不同反应体系中制备 TiO₂ 纳米棒, 采用 X 射线粉末衍射法(XRD)、透射电镜(TEM)、红外光谱(FT-IR)和热重分析(TG)对产物的结构、形貌和表面修饰状态进行表征。结果表明, 表面修饰和结晶过程是影响 TiO₂ 纳米棒形貌的主要因素, 在无水反应体系中, 当钛盐与油酸配比为 1:10 时所制 TiO₂ 纳米棒的长径比可达 11.5, 是相同配比水解反应体系产物的 2.3 倍。这一方面是因为油酸在 TiO₂ 表面的选择性吸附促使晶粒沿一维方向生长, 增加其用量提高了纳米棒的长径比; 另一方面, 无水体系反应速率较水解体系缓慢, 有利于晶粒的充分生长和纳米棒之间的“定向附着”, 显著增大了纳米棒的长径比。所得最佳长径比 TiO₂ 纳米棒对变压器油的正冲击击穿强度显示出良好的改性作用。

关 键 词: TiO₂ 纳米棒; 表面修饰; 结晶过程; 形貌调控; 定向附着

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Solvothermal Synthesis and Morphological Control of TiO₂ Nanorods Modified with Oleic Acid

LV Yu-Zhen^{1,2}, SUN Qian¹, LI Chao¹, SHAN Bing-Liang¹, QI Bo^{2,3}, LI Cheng-Rong^{2,3}

(1. School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 3. Beijing Key Laboratory of High Voltage & EMC, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: TiO₂ nanorods were prepared by solvothermal method in two reaction systems. The structure, morphology and surface modification state of the as-obtained nanorods were characterized by X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and thermogravimetric method (TG). The results indicate that the surface modification and crystallization process are the main factors that affect the morphology of TiO₂ nanorods. In the nonaqueous reaction system, the aspect ratio of as-prepared TiO₂ nanorods increase to 11.5 with the mole ratio of tetrabutyl titanate to oleic acid at 1:10, which is 2.3 times of that obtained in the hydrolyzation system under the same ratio of reactants. The reason for this phenomenon is that the selective adsorption of oleic acid on the surface of TiO₂ limits the one-dimensional orientation growth of crystals. The aspect ratio of TiO₂ nanorods can be enhanced by increasing the amount of oleic acid. Furthermore, nonaqueous reaction facilitates the adequate growth of crystals and the oriented attachment of nanorods due to its lower reaction velocity, leading to the significant increase of aspect ratio of nanorods. The as-obtained nanorods with the optimum aspect ratio exhibit good modification effect on the positive impulse breakdown strength of transformer oil.

收稿日期: 2016-10-27; 收到修改稿日期: 2017-01-02

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51337003); 国家自然科学基金 (51472084, 51477052)
National Natural Science Foundation of China (51337003, 51472084, 51477052)

作者简介: 吕玉珍(1975-), 女, 副教授. E-mail: yzlv@ncepu.edu.cn

通讯作者: 李成榕, 教授. E-mail: lcr@ncepu.edu.cn

Key words: TiO₂ nanorods; surface modification; crystallization process; morphological control; oriented attachment

TiO₂ 纳米材料具有优异的物理化学特性, 在高压绝缘材料改性等方面显示出极大的应用潜力^[1-3]。采用纳米 TiO₂ 改性交联聚乙烯, 不仅可以抑制电荷的注入, 而且可以使其电导率降低近 2 个数量级^[4]。液态绝缘材料变压器油经 TiO₂ 纳米粒子改性后, 其交、直流击穿电压均可以提高至纯油的近 1.2 倍^[5]。纳米 TiO₂ 对绝缘材料的改性作用与其晶体结构、形貌和尺寸等微观特性密切相关^[6]。与纳米颗粒相比, TiO₂ 一维纳米棒结构有利于电荷的传输, 已广泛用于太阳能电池和光催化降解等研究领域^[7], 但在绝缘材料改性方面鲜有报道。因此, 有必要深入研究 TiO₂ 纳米棒形貌的调控方法, 以期提升对绝缘材料的改性作用。

目前, TiO₂ 纳米棒的液相制备方法主要有水热法、溶胶-凝胶法和模板法等, 通过修饰剂选择性吸附和提供模板来实现晶粒的一维定向生长是调控产物长径比的主要途径^[8]。李亚栋等^[9]以钛酸四丁酯(TB)为前驱物, NH₄HCO₃ 为水解剂, 通过调控修饰剂月桂酸(LA)用量等参数制备了长径比为 7.6 的 TiO₂ 纳米棒, 研究发现修饰剂的用量是影响纳米棒长径比的主要因素。Kim 等^[10]以四异丙醇钛(TTIP)为前驱物, 通过控制表面活性剂的种类和前驱体的浓度等因素制备出长径比为 8.6 的 TiO₂ 纳米棒, 进一步验证了表面修饰剂对长径比的调控作用。Isabel 等^[11]以 TB 为钛源, 在环己烷体系中加入不同比例的油酸和油胺作为修饰剂, 制备了长径比可调(7.7~8.6)的 TiO₂ 纳米棒, 研究了修饰剂配比和反应中间体结构对产物形貌的影响作用。综上可知, 国内外对 TiO₂ 纳米棒形貌调控的研究主要集中在修饰剂的种类及用量等方面, 有关 TiO₂ 结晶过程及其长径比的系统研究较少。但是, 纳米粒子的形貌与晶粒的形核和生长过程密切相关^[12], 在相同表面修饰剂用量条件下, 结晶过程必然会影响二氧化钛纳米棒的形貌。因此, 为了精确调控二氧化钛一维纳米材料长径比, 必须深入研究结晶过程对二氧化钛纳米棒形貌的影响作用与机制。

本工作以钛酸四丁酯为钛源, 油酸为表面修饰剂, 采用溶剂热法分别在水解和无水反应体系中制备 TiO₂ 纳米棒, 研究油酸用量、水解和无水反应过程对 TiO₂ 纳米棒长径比的调控作用, 分析讨论纳米棒长径比的调控机制, 并测试研究了 TiO₂ 纳米棒对变压器油正冲击击穿强度的改性作用。

1 实验方法

1.1 实验原料

钛酸四丁酯(TB)、油酸(OA)、环己烷、无水乙醇、三乙胺等均为市售分析纯。变压器油选用 25 号克拉玛依矿物变压器油, 过滤处理使油中颗粒杂质含量满足 CIGRE 工作组制定的标准^[13], 获得纯变压器油(简称: 纯油)。

1.2 TiO₂ 纳米棒的制备

水解反应体系: 取 TB 与适量 OA 加入乙醇溶剂中, 搅拌均匀得到透明混合液, 将混合液置于聚四氟乙烯小内衬, 采用 96% 的乙醇水溶液作为水解剂, 置于聚四氟乙烯大内衬, 并将小内衬放入大内衬中。无水反应体系: 取 TB 与 OA 加入环己烷溶剂中, 加入少量三乙胺作为催化剂, 搅拌混合均匀, 放入聚四氟乙烯大内衬中。将两组反应釜都置于真空烘箱中, 150℃ 下反应 18 h, 反应完全冷却至室温, 将沉淀离心分离, 无水乙醇清洗三次, 在 70℃ 下真空干燥 2 h, 最后得到两种反应体系所制备的固体粉末。

为了研究油酸修饰剂用量的调控作用, 选取 TB 与 OA 摩尔比分别为 1:4、1:8、1:10 和 1:16, 系统对比了两种反应体系中油酸用量对产物长径比的影响作用。

1.3 产物表征

采用日本理学 Dmax2200 型 X 射线衍射仪(XRD)分析产物晶型, 设定扫描角度范围为 20°~80°, 扫描时间为 16 min。采用美国 FEI 公司的 F20 场发射透射电子显微镜(TEM)进行形貌分析, 每个样品选取 30 根纳米棒, 计算其长度和直径的平均值, 以二者之比作为该产物的长径比。产物表面油酸修饰状态及修饰量分别采用美国 ThermoFisher 公司 Nicolet is50 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和美国 TA 公司 Q600 SDT 热重-差热同步测定仪进行测试表征。

1.4 纳米变压器油的制备与击穿性能测试

将 TiO₂ 纳米棒超声分散到纯油中, 制得浓度为 0.075 vol% 的纳米棒改性变压器油(简称: 纳米油), 将纯油与纳米油样真空处理 12 h 后待测。

按照 IEC60 897 标准测试纯油与纳米油样的正雷电冲击击穿强度, 采用 1.2 μs/50 μs 标准正极性雷电脉冲, 上电极针尖曲率半径为 50~70 μm, 下电极

为球电极, 半径为 12.7 mm, 两电极间距为 25 mm。首先, 对油样施加选定的起始电压, 随后逐级提高电压等级直至击穿。重复上述步骤, 获得被测油样的 6 次击穿电压值, 取其平均值作为该试样的击穿电压。为了保证击穿电压测试的准确性, 每次击穿从起始电压开始至少经过 3 次升压, 每次相同电压下都要施加 3 次脉冲。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 为相同油酸配比条件下, 两种反应体系所得粉体的 XRD 图谱, 图中所有衍射峰都与 TiO_2 标准卡片(JCPDS 21-1272)一致, 均为锐钛矿相 TiO_2 [14], 这表明两种反应体系并不影响产物的晶体结构。图 1 中(101)晶面的衍射峰明显宽化, 由 Scherrer 公式计算可知水解体系和无水体系所得 TiO_2 在[101]方向的晶粒尺寸分别为 4.8 nm 和 3.1 nm, 可见 TiO_2 结晶反应过程的改变对纳米棒粒径有明显影响。此外, (004)晶面的衍射峰强度较标准谱图明显增强, 说明产物沿[001]方向取向生长。

2.2 形貌分析

图 2 为不同油酸配比条件下, 两种体系所得产物的 TEM 照片。由图 2(a~d)可以看出, 水解体系所得产物均为 TiO_2 纳米棒。当 TB 与 OA 配比为 1 : 4 时, 制得了直径为 4.8 nm、长径比为 3.1 的纳米短棒; 当油酸用量增加到 1 : 8 时, 纳米棒直径减小到

4.6 nm, 长度则增大到 18.2 nm; 继续增加油酸用量到 1 : 10, 纳米棒直径减小到 3.7 nm, 长度增加到了 18.9 nm; 当 TB 与 OA 配比为 1 : 16 时, 所得纳米棒长度略有增加。通过改变钛盐与修饰剂的配比, 在水解体系制备了长径比为 3.1~5.3 的 TiO_2 纳米棒。

由图 2(e~h)可以看出, 无水体系所得 TiO_2 纳米棒的直径较水解体系明显减小。当 TB 与 OA 配比为 1 : 4 时, 制备的纳米棒直径为 2.9 nm, 长度为 14.3 nm, 与水解体系产物相比, 无水体系所得纳米棒的长径比增大了 58%; 继续增加油酸的用量至 1 : 8, 纳米棒长度增加到 21.4 nm; 当 TB : OA 为 1 : 10 时, 纳米棒的直径减小为 2.3 nm, 长度则达到 26.5 nm, 纳米棒长径比达到 11.5, 且尺寸均匀、分散性良好; 继续增加油酸的量至 1 : 16 时, 纳米棒直径无明显

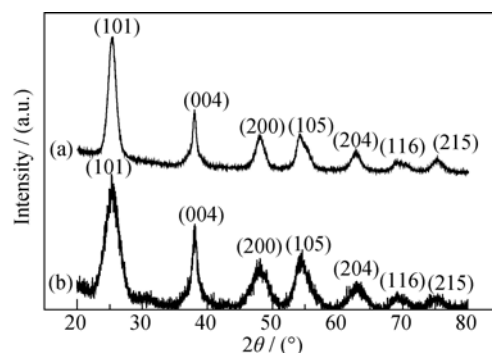


图 1 两种体系中所得到产物的 XRD 图谱(TB : OA=1 : 10)
Fig. 1 XRD patterns of products prepared from two reaction systems (TB : OA=1 : 10)

(a) Hydrolyzation system; (b) Nonaqueous system

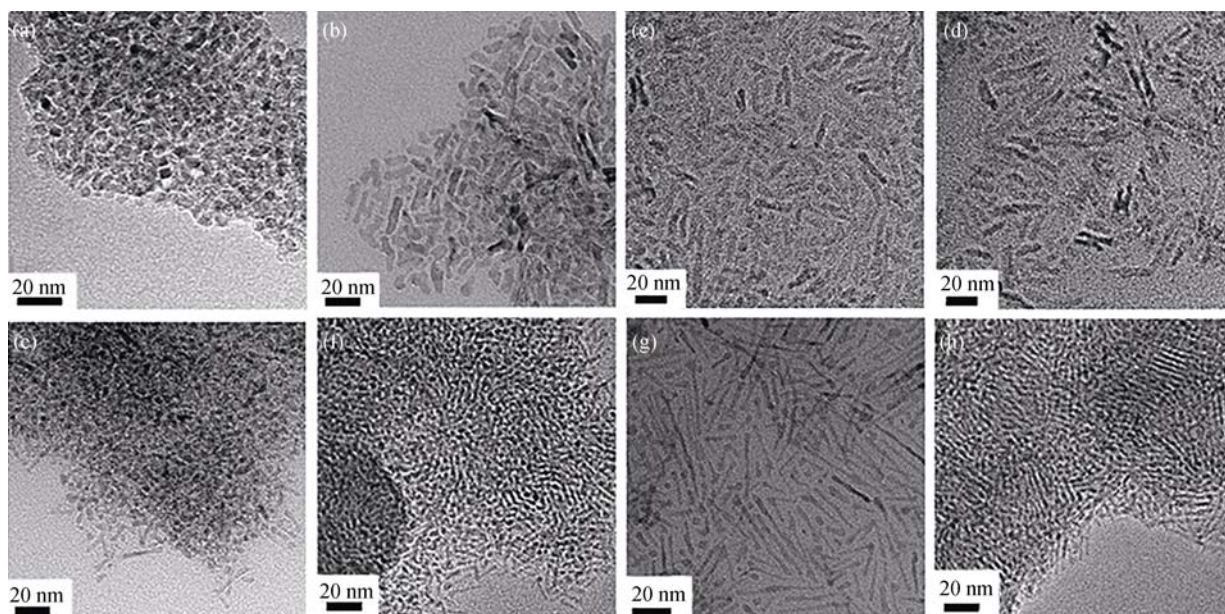


图 2 两种反应体系中不同 TB : OA 所得到 TiO_2 纳米棒的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of TiO_2 nanorods prepared from two reaction systems with different ratios of TB to OA
(a-d) Hydrolyzation system 1 : 4, 1 : 8, 1 : 10, 1 : 16; (e-h) Nonaqueous system 1 : 4, 1 : 8, 1 : 10, 1 : 16

变化,长度则略有减小。通过改变钛盐与修饰剂的配比,在无水体系制备了长径比为 4.9~11.5 的 TiO_2 纳米棒。

两种反应体系所制备纳米棒长径比的平均值如表 1 所示。在相同钛盐和油酸配比条件下,无水体系所制备纳米棒的长径比较水解体系明显增大,当 TB 与 OA 配比为 1:10 时,所得纳米棒的长径比可达 11.5,是水解体系所得产物的 2.3 倍。这与月桂酸作为修饰剂制备 TiO_2 纳米粒子的结果一致,在无 NH_4HCO_3 时可制得长径比为 7.6 的 TiO_2 纳米棒^[9]。Cozzoli 等^[15]发现在四异丙醇钛和油酸体系中,通过改变水解条件可以制得长径比为 2 和 6 的 TiO_2 纳米棒。这表明在相同修饰剂配比条件下,通过改变产物的结晶过程可以在更大范围内调控 TiO_2 纳米棒长径比。

2.3 机理分析

TiO_2 纳米棒的形貌与晶粒形核及生长过程密切相关。在水解体系中,钛酸四丁酯与水迅速反应产生大量羟基络合物,通过羟连和氧连作用缩聚形成 TiO_2 晶粒^[16];在无水体系中钛酸四丁酯一方面会与油酸反应形成中间体,同时也会形成自缩聚中间体,然后经缓慢地缩聚反应形成 TiO_2 晶粒^[10]。为了研究两种反应体系中油酸在 TiO_2 表面的修饰状态,实验测试了 TB:OA 为 1:10 时两种体系所得纳米棒的红外光谱。如图 3 所示,与油酸的标准红外谱图相比,油酸修饰纳米棒在 1430 cm^{-1} 和 1514 cm^{-1} 处出现了新的特征峰,分别对应羧酸根 COO^- 的对称伸缩振动(ν_s)和不对称伸缩振动(ν_{as})。根据 $\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$ 的值可知,两种体系所得产物表面油酸的羧酸根与钛离子以双齿配位的方式吸附在晶粒表面^[17]。

为了研究两种反应体系中油酸在 TiO_2 纳米棒表面的修饰量,对上述两类纳米棒进行了热重分析,结果如图 4 所示。两类纳米棒的失重主要发生在 $300\sim 500^\circ\text{C}$,而物理吸附油酸分子的热脱附温度为 200°C ^[14],因此 TiO_2 纳米棒表面的油酸以化学吸附为主,这与红外光谱的分析结果一致。在 $200\sim 300^\circ\text{C}$,二

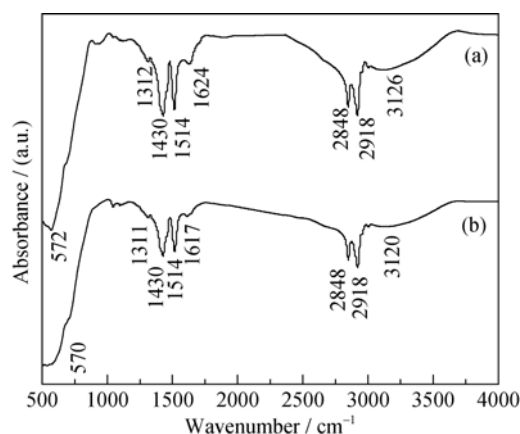


图 3 两种体系所得 TiO_2 纳米棒的 FTIR 图谱(TB:OA=1:10)
Fig. 3 FTIR patterns of TiO_2 nanorods prepared from two reaction systems (TB:OA=1:10)
(a) Hydrolyzation system; (b) Nonaqueous system

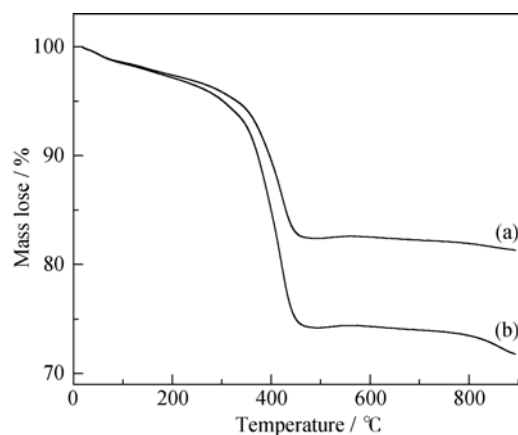


图 4 两种体系所得 TiO_2 纳米棒的 TG 曲线(TB:OA=1:10)
Fig. 4 TG curves of TiO_2 nanorods prepared in two reaction systems (TB:OA=1:10)
(a) Hydrolyzation system; (b) Nonaqueous system

者失重率分别为 0.9%和 1.6%,无水体系所得纳米棒表面物理吸附油酸量略高于水解体系;在 $300\sim 500^\circ\text{C}$,水解体系所得纳米棒的失重率为 13.3%,而无水体系纳米棒则为 20.6%,可见无水体系有利于提高纳米棒表面化学吸附油酸量。油酸分子在 TiO_2 晶粒表面的大量吸附促进了晶粒的一维定向生长,进一步增大了纳米棒的长径比^[11,18]。

由此可见,在相同钛盐和油酸配比条件下,由于水解反应速率快,在反应液中迅速形成大量晶核,而无水体系的反应速率比水解反应显著降低^[7,9],这不仅有利于提高晶粒表面油酸的有效吸附,限制晶粒的一维定向生长,而且为晶粒长大提供了充足的前驱物浓度,有利于增大纳米棒的长度,这是无水体系所得纳米棒长径比增大的一个原因。

对比两种体系所得 TiO_2 纳米棒的 HRTEM 照片

表 1 两种反应体系所制备 TiO_2 纳米棒的长径比

Table 1 Aspect ratio of TiO_2 nanorods obtained from two reaction systems

Molar ratio of TB:OA	Aspect ratio	
	Hydrolyzation system	Nonaqueous system
1:4	3.1	4.9
1:8	4.0	7.7
1:10	5.1	11.5
1:16	5.3	10.6

(图 5)可以发现, 纳米棒均呈现由两个或多个六边形对接而成的哑铃状结构, 这与 TiO₂ 晶粒定向附着生长的报道类似^[18-19]。纳米棒短轴方向晶面的间距为 0.35 nm, 对应于锐钛矿相二氧化钛 (101)晶面。由于(101)晶面的表面能不足(001)晶面的一半^[19], 因此, 纳米棒在(001)高能面之间的定向附着可以降低其表面能。由此可见, 随着反应液中晶核的大量形成与生长, 形成了短棒状纳米晶粒, 当原始反应液中前驱物浓度的降低和奥斯特瓦尔德熟化所需小尺寸纳米晶的减少, 无法支持纳米棒的进一步生长, 于是单个纳米棒在(001)高能晶面表面能的驱动下, 通过旋转使晶格取向达到一致并融合形成哑铃状纳米棒, 实现了体系总能量的降低。这种纳米短棒之间的“定向附着”进一步增大了 TiO₂ 纳米棒的长径比, 由于无水体系中原始单根纳米棒的长径比较水解体系大, 因此定向附着所得纳米棒的长径比也进一步增大, 这是无水体系所得纳米棒长径比增大的另一个原因。

2.4 TiO₂ 纳米棒的改性作用

利用无水体系所得不同长径比 TiO₂ 纳米棒制备纳米变压器油, 测试了纯油和纳米油的正雷电冲击击穿强度, 结果如图 6 所示。TiO₂ 纳米棒的长径比对纳米油的击穿强度影响显著。其中, TB:OA=1:10 时所得具有最佳长径比的纳米棒可以将纳米油的平均击穿电压较纯油提高 20.8%, 平均击穿时间则延长到纯油的 1.31 倍。纳米棒延长了变压器油中流注在电极间隙中的发展时间, 大大降低了正流注在油中的平均传播速率^[20], 显著改善了变压器油的正冲击击穿强度。

3 结论

采用溶剂热法在两种反应体系中制备了 TiO₂

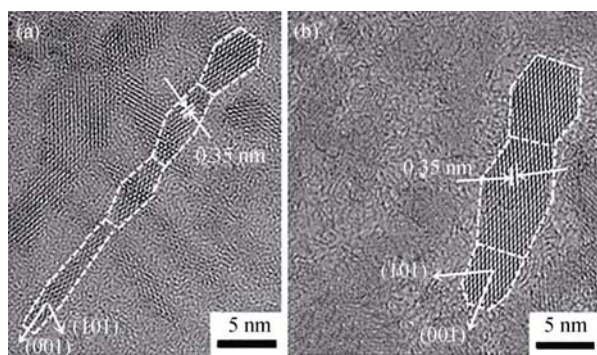


图 5 两种体系所制备 TiO₂ 纳米棒的 HRTEM 照片(TB:OA=1:10)

Fig. 5 HRTEM images of TiO₂ nanorods prepared in two reaction systems (TB:OA=1:10)

(a) Nonaqueous system; (b) Hydrolyzation system

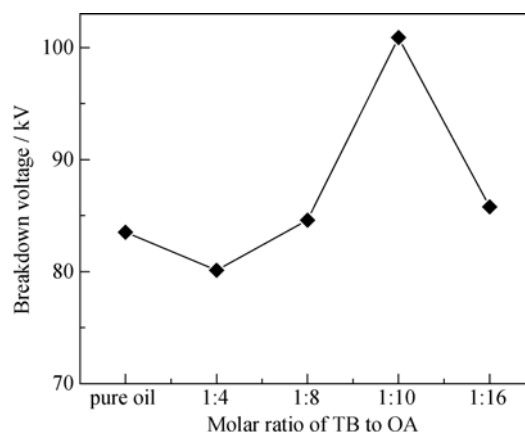


图 6 纯油和 TiO₂ 纳米变压器油正雷电冲击测试结果

Fig. 6 Test results for positive lightning breakdown strength of pure oil and nanofluid

纳米棒, 研究了表面修饰和结晶过程对纳米棒形貌的影响。结果表明:

1) TiO₂ 晶粒的结晶过程显著影响纳米棒的形貌, 在相同修饰剂配比条件下, 水解体系制得纳米棒的长径比范围在 3.1~5.3, 无水体系则制得长径比范围在 4.9~11.5 的纳米棒, 扩大了对纳米棒长径比调控的范围。

2) 无水体系的缓慢缩聚过程为油酸的有效吸附和晶粒的充分生长提供了保障, 有利于提高纳米棒的长径比。此外, 单根纳米棒之间沿[001]方向的定向附着也进一步增大了产物的长径比。

3) 所得最佳长径比 TiO₂ 纳米棒对变压器油的正冲击击穿特性显示出良好的改性作用, 可以将变压器油的正冲击击穿电压提高 20.8%, 击穿时间提高到纯油的 1.31 倍。

参考文献:

- [1] DEY A, DE S, DE A, *et al.* Characterization and dielectric properties of polyaniline-TiO₂ nanocomposite. *Nanotechnology*, 2004, **15**(9): 1277-1283.
- [2] HAQUE S A, PARK J S, SRINIVASARAO M, *et al.* Molecular-level insulation: an approach to controlling interfacial charge transfer. *Advanced Materials*, 2004, **16**(14): 1177-1181.
- [3] TANAKA T. Dielectric nanocomposites with insulating properties. *IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation*, 2005, **12**(5): 914-928.
- [4] FLEMING R J, PAWLOWSKI T, AMMALA A, *et al.* Electrical conductivity and space charge in LDPE containing TiO₂ nanoparticles. *IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation*, 2005, **12**(4): 745-753.
- [5] DU Y, LV Y, LI C, *et al.* Effect of semiconductive nanoparticles on

- insulating performances of transformer oil. *IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation*, 2012, **19**(3): 770–776.
- [6] BHOWMIK B, FECHT H J, BHATTACHARYYA P. Vertical mode gas sensing performance of TiO₂ nanotube array by tuning of surface area and carrier transport length. *IEEE Sensors Journal*, 2015, **15**(10): 5919–5926.
- [7] LAN ZHANG, WU JI-HUAL, LIN JIAN-MING, *et al.* Preparation of rutile TiO₂ nanorods and its application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(2): 119–122.
- [8] ZHANG YU-FANG, ZHANG ZHENG-GUO, FANG XIAO-MING. Synthesis of TiO₂ one-dimensional nanomaterials and nanostructures. *Progress in Chemistry*, 2007, **19**(4): 494–501.
- [9] LI X, PENG Q, YI J, *et al.* Near monodisperse TiO₂ nanoparticles and nanorods. *Chemistry European J.*, 2006, **12**(8): 2383–2391.
- [10] KIM E Y, CHOI H, WHANG C M. Controlled growth of TiO₂ nanorods capped with carboxylate groups by the solvothermal process. *Journal of Materials Science*, 2010, **45**(14): 3895–3900.
- [11] ISABEL GONZALO-JUAN, MCBRIDE J R, DICKERSON J H. Ligand-mediated shape control in the solvothermal synthesis of titanium dioxide nanospheres, nanorods and nanowires. *Nanoscale*, 2011, **3**(9): 3799–3804.
- [12] WU B, GUO C, ZHENG N, *et al.* Nonaqueous Production of nanostructured anatase with high-energy facets. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(51): 17563–17567.
- [13] WANG X, WANG Z D. Particle Effect on Breakdown Voltage of Mineral and Ester Based Transformer Oils. *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Quebec City, Canada, 2008: 598–602.
- [14] LV YU-ZHEN, ZHANG SHENG-NAN, DU YUE-FAN, *et al.* Effect of oleic acid modification on dispersibility of nano-titanium dioxide in transformer oil. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(6): 594–598.
- [15] COZZOLI P D, KORNOWSKI A, WELLER H. Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(47): 14539–14548.
- [16] DINH C T, NGUYEN T D, KLEITZ F. Shape-controlled synthesis of highly crystalline titania nanocrystals. *ACS Nano*, 2009, **3**(11): 3737–3743.
- [17] ZOU LING, WU XUE-DONG, CHEN HAI-GANG, *et al.* Characterization and formation mechanism of surface modified silica nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry*, 2001, **17**(4): 305–309.
- [18] JUN Y W, CASULA M F, SIM J H, *et al.* Surfactant-assisted elimination of a high energy facet as a means of controlling the shapes of TiO₂ nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(51): 15981–15985.
- [19] CHEN CHAO, WANG ZHI-YU. Preparation of titanium dioxide nanorods and analysis of the crystal growth mechanism. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 45–48.
- [20] HWANG J G, ZAHN M, OSULLIVAN F M, *et al.* Effects of nanoparticle charging on streamer development in transformer oil-based nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(1): 014310–1–17.